Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen und über die Übereinstimmung des Lungenpigments mit der Russkohle

von

J. Wiesner.

w. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1892.)

Bei mikroskopischen Studien war ich öfters vor die Frage gestellt, ob eine zur Untersuchung vorliegende feinkörnige schwarze, ihrer geringen Menge halber keiner anderen Prüfung zugängliche Substanz Kohle sei oder ein anderer, der Kohle bloss in den äusseren Eigenschaften gleichender Körper.

Diese Frage ist schon deshalb nicht so leicht zu beantworten, weil unter Kohle doch sehr verschiedene Körper zu verstehen sind, die nur das Gemeinschaftliche haben, zum grössten Theile aus Kohlenstoff zu bestehen und auch in fein vertheilter Form eine dunkle bis schwarze Farbe zu besitzen.

Diese Körper sind: Russ, Holzkohle, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit und Graphit.¹ Da diese Körper einen sehr verschiedenen, man kann wohl sagen specifisch verschiedenen Charakter an sich tragen, so wird man bei Beantwortung der oben gestellten Frage so viel als möglich auch auf die Form, in welcher der Kohlenstoff vorliegt, einzugehen haben.

Es liegen nun allerdings einige mikroskopische Untersuchungen von Mineralkohlen vor, ferner zahlreiche Daten über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der anderen

¹ Auf thierische Kohle (Knochenkohle, Blutkohle u. dgl.) habe ich keine Rücksicht genommen.

Kohlenarten. Allein alle diese Daten reichten nicht aus, um die mir vorgelegenen Fragen genau zu beantworten, weshalb ich selbst den Weg suchen musste, um zu dem vorgesteckten Ziele zu gelangen. Speciell die in der Literatur anzutreffenden mikroskopischen Untersuchungen über mineralische Kohlen, auf welche ich in den nachfolgenden Zeilen mehrmals noch zurückzukommen haben werde, stellen sich eine andere Aufgabe als diejenige ist, welche hier gelöst werden soll; sie dienen nämlich theils paläontologischen, theils petrographischen Zwecken.

In der Absicht, Jenen nützlich zu sein, welche sich mit den bezeichneten Fragen zu beschäftigen haben, zum Beispiel bei der mikroskopischen Analyse des atmosphärischen Staubes, bei Unterscheidung von Schriftzeichen u. s. w., will ich meine zur Lösung derselben gesammelten Erfahrungen zusammenstellen.

Bei dieser Gelegenheit theile ich neben den unmittelbar auf das in Rede stehende Problem bezugnehmenden Ergebnissen und neben meinen Erfahrungen über die wahre Natur des schwarzen, in der menschlichen Lunge vorkommenden Pigmentes auch einige Thatsachen mit, welche über die schon präcisirte Fragestellung hinausreichen, nämlich einige bisher wenig oder gar nicht beachtete Eigenschaften der verschiedenen Mineralkohlen kennen lehren, möglicherweise aber auch geeignet sein dürften, die Beziehungen derselben aus neuen Gesichtspunkten zu beleuchten, und ihrer wahren Natur etwas näher treten zu können.

Gelegentlich meiner Untersuchungen der Schriftzeichen auf Papyrus, Mumienbinden und den ältesten bekannten Papieren¹ handelte es sich um möglichst genaue Feststellung der Qualität jener Tinten, mit welchen diese Schriftzüge hergestellt worden waren. Der Nachweis der aus gerbsaurem Eisen (Galläpfeltinte u. dgl.) bereiteten Tinte und der Sepia machte keine Schwierigkeiten; hingegen war es nicht so leicht, Mittel zu

¹ Die mikroskopische Untersuchung des Papiers mit besonderer Berücksichtigung der ältesten orientalischen und europäischen Papiere, Separat-Abdruck aus dem II. und III. Bd. der »Mittheilungen aus der Sammlung der Papyrus Erzherzog Rainer«. (Staatsdruckerei 1887.)

finden, um eine aus Russ (überhaupt aus fein vertheilter Kohle) bereitete, etwa der Tusche vergleichbare Tinte zu constatiren. Denn die minutiöse, zur Untersuchung vorgelegene Substanzmenge schloss die Anwendung der gewöhnlichen chemischen Methoden aus, morphologische Kennzeichen boten sich nicht dar, und zur Auffindung mikrochemischer Untersuchungsmittel war wenig Hoffnung vorhanden.

Nach längerem Suchen ergab sich in einem von mir schon seit vielen Jahren angewendeten Reagens ein gutes Unterscheidungsmittel. Es ist dies im Wesentlichen ein Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure. 1 Im Grunde kommt es bei dieser Mischung darauf an, dass stark concentrirte Chromsäure mit einer Säure gemengt ist, welche mit Chromoxyd lösliche Salze bildet. Eine Mischung von Chromsäure mit so viel Schwefelsäure, als erforderlich ist, um das bei der Reduction der Chromsäure enstandene Chromoxyd in Lösung zu erhalten, steigert die Verwendbarkeit des Reagens am meisten. Aber man kann ein für unsere Zwecke vollkommen ausreichendes Reagens auf viel einfachere und bequemere Weise erhalten, wenn man nämlich eine kalt gesättigte Lösung von doppelt chromsaurem Kali mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und nur so viel Wasser zusetzt, als erforderlich ist, um die sich ausscheidende Chromsäure in Lösung zu überführen. Natürlich wird ein solches Reagens am besten ausgenützt werden können, wenn es über die zur Zerlegung des Bichromats erforderliche Schwefelsäuremenge noch so viel an dieser Säure enthält, als zur Löslichmachung des ganzen aus der Chromsäure entstandenen Chromoxyds nothwendig ist. Aber

Ich habe über die Anwendung der Chromsäure zu pflanzenanatomischen Zwecken zuerst in der Abhandlung über die Zerstörung des Holzes an der Atmosphäre (diese Sitzungsberichte Bd. 49 v. J. 1864) und später (Wiesner, Technische Mikroskopie, Wien 1867) über die Darstellung dieses Reagens berichtet. Zu histologischen Zwecken ist häufig die im Texte angeführte Lösung zu concentrirt, zum Beispiel zur Hervorrufung der Schichtung in den Stärkekörnchen des Weizens. Die von Leitgeb viel später (1881) zu histologischen Zwecken in Vorschlag gebrachte »Chromschwefelsäure« ist im Wesentlichen mit meinem Reagens identisch. (Leitgeb, Bau und Entwicklung der Sporenhäute. Graz 1881.)

erfahrungsgemäss schadet ein weiterer Überschuss an Schwefelsäure nicht, wie auch das nebenbei auftretende Kaliumbisulfat bei der Reaction keinerlei Störung hervorruft.¹

Mit diesem Reagens habe ich im Laufe der Jahre wohl Tausende von histologischen Objecten, zumeist pflanzliche, aber auch thierische untersucht. Ich habe keine Pflanzen- oder Thierzelle beobachtet, welche der Wirkung der Chromsäure widerstanden hätte. Bis auf gewisse Mineralbestandtheile (Kieselskelette der Zellhäute u. dgl.) wurden nach kürzerer oder längerer Zeit alle festen organischen Substanzen, welche an dem Aufbaue der Gewebe Antheil nehmen, durch Oxydation zerstört, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Selbstverständlich verfallen nicht alle organischen Substanzen der Pflanzengewebe in gleichem Masse der Chromsäurewirkung. Eben darauf beruht die Eignung derselben zu histologischen Zwecken, namentlich zur Isolirung von Zellen, Hervorrufung von Schichten, etc.

Es lösen sich (infolge der Oxydation) aber auch nicht alle organischen Substanzen in Chromsäure auf. Namentlich hochoxydirte Substanzen machen eine Ausnahme. Es ist ja bekannt, dass zu gewissen Oxydationen ein Gemenge von Chromsäure und Eisessig genommen wird. Auf solche Substanzen kommt es aber bei meinen Untersuchungen gar nicht an, sondern auf Körper, die im Aussehen mit der Kohle leicht verwechselt werden können, namentlich auf die Melanine, welche, wie ich zeigen werde, der Chromsäurewirkung baldigst verfallen, während reiner Kohlenstoff innerhalb längerer Zeiträume keine auffällige Veränderung durch dieses Oxydationsmittel erkennen

¹ Bei meinen histologischen Untersuchungen habe ich mich vielfach überzeugt, dass das Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure die organischen Substanzen der Pflanzen- und Thiergewebe viel vollständiger löst, als chemisch reine, selbst sehr concentrirt angewendete Chromsäure, was sich namentlich bei der Zerlegung der Pflanzengewebe in die Elementarbestandtheile zeigt (Wiesner, Techn. Mikroskopie, S. 38). Dass die neben der Chromsäure anwesende Schwefelsäure die Oxydation beschleunigt, ist den Chemikern bekannt, wie ich der organischen Chemie von Beilstein (Bd. I, 1881, S. 59) entnehme, woselbst auch die Chromsäure als ein Oxydationsmittel von allgemeinster Anwendbarkeit bezeichnet wird.

lässt. Inwieweit Chromsäure dennoch befähigt ist, auch den Kohlenstoff (und zwar sowohl den amorphen als den Graphit) aufzulösen, wird weiter unten erörtert werden.

Wenn ich in der Folge von Chromsäure spreche, so ist damit immer das eben geschilderte Gemenge von Kaliumbichromat mit überschüssiger Schwefelsäure zu verstehen.

Ich habe mich schon vor Jahren davon überzeugt, dass Russ durch Chromsäure nur zum Theile angegriffen wird; es werden nämlich die in Russ vorhandenen feinen Kohlentheilchen, von denen später noch näher gesprochen werden soll, soweit sich dies wenigstens durch das Mikroskop beurtheilen lässt, innerhalb mehrerer Tage, Wochen, ja, unter Umständen innerhalb mehrerer Monate nicht merklich verändert, während die begleitenden öligen und theerartigen Substanzen in Lösung übergehen. Nach lange anwährender Einwirkung fand ich die Russtheilchen unverändert in der Flüssigkeit suspendirt. Dieses Verhalten hat mir seinerzeit ein Mittel an die Hand gegeben, aus Russ bereitete Tinte noch an den Schriftzügen nachzuweisen. Wird ein Stück des mit einem Schriftzuge versehenen Beschreibstoffes aus diesem herausgeschnitten und auf einem Platinblech mit Chromsäure behandelt, so bleibt nach einiger Zeit bloss der Schriftzug zurück, während die Papier- oder Gewebsmasse vollständig zerstört wurde. Entfernt man mit Filterpapier die Flüssigkeit und erhitzt man das Platinblech, so verbrennt die zurückgebliebene Substanz unter Hinterlassung von etwas Asche. Aus diesem Verhalten schloss ich auf die Anwesenheit von Kohle (Russ) in den zu prüfenden Schriftzeichen. Denn da die fragliche Substanz verbrennlich ist, alle organischen Verbindungen, mit Ausnahme gewisser hochoxydirter, die hier nicht weiter in Betracht kommen, aber durch Chromsäure zerstört werden, so kann wohl nicht daran gezweifelt werden, dass diese schwarze verbrennliche Substanz im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wie durch später folgende Thatsachen noch bestimmter gezeigt werden wird.

Mit Zuhilfenahme der Chromsäure lässt sich Braunkohle (Lignit) und Steinkohle sicher von Holzkohle, Russ und Graphit unterscheiden, was namentlich in dem Falle, als diese Körper in Pulverform oder überhaupt in minutiöser Menge vorliegen.

manchmal von Werth sein dürfte. Einige chemische, physikalische und morphologische Besonderheiten können noch weiter herangezogen werden, um die einzelnen der genannten Körper soweit sie überhaupt unterscheidbar sind, auseinanderzuhalten.

Um eine möglichst sichere Basis für den Nachweis der einzelnen Kohlenarten zu gewinnen, dürfte es zweckmässig sein, das mikroskopische und mikrochemische Verhalten des chemisch reinen Kohlenstoffes kennen zu lernen.

I. Mikroskopische Untersuchung der wichtigsten Kohlenarten.

1. Amorpher Kohlenstoff.

Zu meinen ersten Versuchen, die mikroskopischen und mikrochemischen Kennzeichen des (amorphen) Kohlenstoffes festzustellen, diente eine — auch bei mikroskopischer Prüfung völlig schwarz erscheinende — Holzkohle, die nach Durchglühen bei Luftabschluss mit Salzsäure gewaschen, hierauf in Wasser ausgekocht und schliesslich so lange in Chromsäuregemisch bei gewöhnlicher Temperatur belassen wurde, bis nach mehrtägiger Einwirkung keine merkliche Veränderung in der Farbe der Zusatzflüssigkeit sich zu erkennen gab. Nach sorgfältigstem Auswaschen mit Wasser in die Form eines feinen

¹ Die Farbenänderung des Reagens ist ein gutes Mittel, um eine von demselben ausgehende beginnende Oxydation, welche sich sonst wegen der geringfügigen Menge der oxydirten, beziehungsweise reducirten Substanzen nicht nachweisen lässt, zu constatiren.

Das Reagens hat in frisch bereitetem Zustande eine charakteristische rothe, etwas ins Gelbe ziehende Farbe. Nach längerem Gebrauche wird sie braun, in Folge Eindringens von atmosphärischem Staub, durch welchen organische, rasch der Oxydation verfallende Substanzen in die Flüssigkeit gerathen.

Giesst man in zwei Eprouvetten je einige Cubikcentimeter des frisch bereiteten Reagens und fügt einer der Eprouvetten einen nicht gefärbten organischen, leicht oxydirbaren Körper bei, zum Beispiel ein Fragment eines Fichtenholzspanes oder Stärke, so schlägt die Farbe des Reagens, wie der Vergleich mit dem unveränderten Reagens lehrt, in wenigen Augenblicken in Hyacinthroth (genauer gesagt in die Farbe des rothen Bernsteins) über, alsbald geht die Farbe in Braun, und wenn genug oxydirbare Substanz vorhanden ist, auch rasch in Grün über. Der Umschlag der Farbe in Hyacinthroth ist ein sicheres Anzeichen, dass das Reagens bereits eine oxydirende Wirkung ausgeübt hat.

Pulvers gebracht, erschienen die kleinsten Fragmente solcher Kohle undurchsichtig, schwarz und liessen, selbst monatelang in Chromsäure unter Deckglas liegend, keine Veränderung erkennen. Die kleinsten Theilchen schienen sich völlig erhalten zu haben. Morphologisch liess sich an denselben gar keine Veränderung nachweisen. Allein es muss doch ein kleiner Substanzverlust eingetreten sein, da nach so lange andauernder Einwirkung die Chromsäure eine ins Grünliche ziehende Farbe angenommen hatte.¹

Ein ganz ähnliches Verhalten bot Kohlenstoff dar, den ich aus Russ in der Weise darstellte, dass ich nach Durchglühen bei Luftabschluss so lange Chromsäure auf denselben einwirken liess, bis sich innerhalb einiger Tage in der anfangs häufig gewechselten Zusatzflüssigkeit keine Farbenänderung einstellte. Vor Zusatz frischer Chromsäure wurde die Russmasse jedesmal gut mit destillirtem Wasser gewaschen. Anfangs sedimentirte der Russ nicht, nach mehrmaliger Erneuerung der Chromsäure bildete er aber einen Absatz, über welchem die wenigstens anscheinend keine Wirkung ausübende Chromsäure als klare Flüssigkeit stand.

Nach wochenlanger, unter Mikroskop erfolgter Einwirkung der Chromsäure schienen die Russtheilchen sich nicht zu ändern, wohl aber ging die Färbung der Flüssigkeit in ein mit einem Stich ins Grüne versehenes Braun über.

Schliesslich verschwanden aber die Russtheilchen doch im Reagens, woraus also hervorgeht, dass die schwarzen Russtheilchen der Chromsäure gegenüber allerdings ausserordentlich resistent sind, aber endlich doch schon bei gewöhnlicher Temperatur ihrer oxydirenden Wirkung verfallen.

Ob chemisch reiner amorpher Kohlenstoff durch kaltes Chromsäuregemisch oxydirt wird, oder sich diesem Reagens gegenüber völlig indifferent verhält, kann ich nicht entscheiden, da die von mir verwendete Substanz wahrscheinlich nicht absolut chemisch rein war. Es ist indes die Entscheidung dieser Frage für den Gang meiner Untersuchung gleichgiltig. Doch

¹ Die betreffenden mikroskopischen Präparate wurden, um Täuschungen in Folge von Zutritt organischer Staubbestandtheile zu vermeiden, auf das sorgfältigste vor Zutritt atmosphärischen Staubes geschützt.

möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass der von mir aus Russ und Schwarzkohle dargestellte Kohlenstoff sich der Chromsäure gegenüber ziemlich gleich und höchst widerstandsfähig verhielt, indem sich erst nach Ablauf von 10 bis 12 Tagen eine Farbenänderung in der Chromsäure bemerkbar machte.

Der aus dem Russ dargestellte Kohlenstoff bildet tiefschwarze Brocken, welche unter Deckglas in Wasser sich wohl vertheilen, aber doch reichlich Körner enthalten, die aus feinen Partikelchen zusammengesetzt sind. Auf Zusatz von Chromsäure bekommt man dasselbe Bild, wie wenn man dieses Reagens auf aus der Atmosphäre niedergefallenen Russ einwirken lässt: die schwarze Masse zerfällt in ausserordentlich kleine undurchsichtige schwarze Körperchen, welche selbst bei starken Vergrösserungen einer genauen Messung nicht mehr zugänglich sind.

Dieser amorphe Kohlenstoff verhielt sich unter Mikroskop bei weiterer Einwirkung so wie die Russtheilchen, woraus sich ergibt, dass die schwarzen Partikelchen des Russ wohl als Theilchen von amorphem Kohlenstoff betrachtet werden können. Zur exacten Feststellung der Identität beider Substanzen fehlte es mir leider an chemisch reinem amorphen Kohlenstoff.

Der amorphe Kohlenstoff ist also, selbst im Zustande sehr feiner Vertheilung, ein vollkommen undurchsichtiger, schwarzer Körper.

Diese Thatsache ist für die später folgenden Untersuchungen von Wichtigkeit. Es ist aber auch aus einem anderen Grunde nothwendig, dieses Charakteristikon des amorphen Kohlenstoffes näher zu beleuchten. Denn es findet sich nicht selten die Angabe vor, dass fein vertheilter (amorpher) Kohlenstoff im Mikroskope durchsichtig sei. Diese in der Literatur auch in neuerer Zeit noch manchmal auftauchende Angabe ist zweifellos auf eine Stelle in H. Schacht's bekannter Anatomie und Physiologie der Pflanzen¹ zurückzuführen, derzufolge die Kohle des reinen Zellstoffes der Pflanzengewebe unter dem Mikroskope gleich dem Diamant durchsichtig sein soll, nach

¹ Berlin 1856. Bd. I. S. 13.

Beobachtungen, welche Franz Schulze angestellt hat. Die aphoristische Kürze dieser Angabe hat zu sehr unrichtigen Vorstellungen über das optische Verhalten des amorphen Kohlenstoffes Veranlassung gegeben, während die Originalabhandlung den Leser heute wohl bald dahinführt, den damals untergelaufenen Irrthum zu berichtigen.

In Bezug auf Farbe und Undurchsichtigkeit des amorphen Kohlenstoffes möchte ich noch eine kleine Bemerkung einschalten, weniger um die Möglichkeit zuzugeben, dass in einer ausserordentlich feinen Vertheilung auch der amorphe Kohlenstoff, etwa den Metallen vergleichbar, durchscheinend sein könne,

¹ Franz Schulze (weil. Prof. in Rostock), der auch in der botanischen Literatur, namentlich durch das auch jetzt noch angewendete, nach ihm benannte Macerationsverfahren bekannt ist, hat bei der Gothaer Naturforscherversammlung am 20. Sept. 1851 (Tagblatt der Nat.-Vers. Gotha, 1851. Bd. XXVIII, S. 13 und 14) mitgetheilt, dass aus dem Gewebe des Zuckerrohres, nach Entfernung der kieselreichen Oberhaut, durch Maceration mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, ein aus chemisch reiner Cellulose bestehendes Haufwerk von Zellen (Zellhäuten) zurückbleibt, welche letzteren eine zum Theile durchsichtige, zum Theile durchscheinende oder auch dunkle Kohle liefern. An den dünnen Stellen der Zellhaut war die Durchsichtigkeit der Kohle am deutlichsten zu bemerken. - Dieses Verhalten der geglühten Zellwände lässt eine zweifache Erklärung zu. Entweder war die Verkohlung der Schulze'schen Präparate eine unvollkommene, dann mussten die in Folge der Erhitzung gebräunten Zellhäute an den verdünnten Stellen durchscheinend erscheinen und es konnten diese verdünnten Stellen sogar den Eindruck der Farblosigkeit hervorrufen; oder die Verkohlung schritt bis zu partieller Veraschung vor, und dann hat Schulze die stellenweise gebildeten farblosen Mineralskelette der Zellen gesehen, welche er als durchsichtigen Kohlenstoff deutete. - Ich habe mich davon überzeugt, dass sowohl vor als nach der Maceration die Gewebe des Zuckerrohres (abgesehen von der Oberhaut) sehr leicht veraschen und eine reine Kohle aus diesem Materiale nur bei Luftabschluss zu erzielen war, eine Vorsicht, die Schulze kaum beobachtet hat, weil er sie sonst in seiner Mittheilung angegeben hätte. Betrachtet man nun die ohne besondere Vorsicht dargestellte Kohle des Zuckerrohrgewebes unter Mikroskop, so sieht man alle fibrosen Elemente in ihrer Form wohlerhalten, während die parenchymatischen formlos geworden sind. Die fibrosen Elemente sind nur zum Theile verkohlt und in Folge dessen dunkel gefärbt, zum Theile hell und durchsichtig. Diese durchsichtigen Partien sind die vollständig verbrannten Theile der Zellhäute, es sind die Kieselskelette der betreffenden Zellmembrantheile. Diese unvollkommenen Kieselskelette waren es wohl, welche den genannten verdienten Forscher irre geleitet haben.

als um auf einige Thatsachen aufmerksam zu machen, welche bei der mikroskopischen Prüfung der Kohle dem Beobachter entgegentreten können.

Der allerfeinste Hauch von auf einer Glasplatte sich sammelndem Russ erscheint bekanntlich durchscheinend und man könnte glauben, dass die Kohlentheilchen thatsächlich in Folge ihrer Kleinheit durchscheinend wären. Aber wenn man diese Russschichte unter Mikroskop betrachtet, so erscheint sie aus ausserordentlich kleinen Pünktchen zusammengesetzt, welche selbst bei den stärksten Vergrösserungen nicht deutlich unterscheidbar sind.

Erst bei etwas weiter vorgeschrittener Berussung der Platte — wenn die Russschichte aber noch immer sehr deutlich durchscheinend ist — sieht man, dass letztere aus sehr kleinen undurchsichtigen, völlig schwarzen, und aus mehr oder minder reichlich vorhandenen farblosen oder gelben Gebilden (Tröpfchen) besteht, über welche ich später bei näherer Betrachtung des Russes noch genaueres mittheilen werde. Jedenfalls dürfen diese hellen Körperchen nicht für etwa in Folge ihrer Kleinheit durchsichtige Kohlentheilchen gehalten werden. Thatsächlich sind sie oft viel grösser, als die neben ihnen lagernden Kohlentheilchen und dabei durchsichtig, während die eigentlichen Kohlenpartikelchen ausgesprochen schwarz sind.

Wenn die Theilchen des reinen amorphen Kohlenstoffes, oder die feinen Russtheilchen lange Zeit der Chromsäurewirkung ausgesetzt werden, so verschwinden sie, wie schon angegeben wurde. Dagegen erscheinen sie kurz vorher, selbst mit den stärksten Vergrösserungen betrachtet, von ausserordentlicher, fast punktförmiger Kleinheit, und in diesem Zustande habe ich oftmals den Eindruck erhalten als wären sie nicht schwarz, sondern braun. Aber selbst wenn

Wie dem auch sei: Es verhält sich die Kohle des "reinen Zellstoffes" nicht anders, als die Kohle irgend welchen organischen Körpers. Selbst die kleinsten Theilchen sind vollkommen undurchsichtig und schwarz. Ich habe mit Vorsicht aus den inneren macerirten Geweben des Zuckerrohres Kohle dargestellt, desgleichen aus Cellulose, die von anderen Pflanzen herrührte, und habe selbst die kleinsten Theilchen desselben stets undurchsichtig und völlig schwarz gesehen.

ich ganz richtig beobachtet habe, wenn diese punktförmigen Partikelchen nicht undurchsichtig und schwarz, sondern durchscheinend und braun sein sollten, so liesse die Erscheinung doch noch eine zweifache Erklärung zu: entweder ist bei so feinerVertheilung die Kohle nicht schwarz und undurchsichtig, sondern braun und durchscheinend; oder aber, es ist in Folge der Oxydation vor der Auflösung aus dem Kohlenstoff eine braun gefärbte durchscheinende Verbindung hervorgegangen.

2. Russ.

Betrachtet man eine nicht allzu dünne, aber noch deutlich durchscheinende rauchbraune Russschichte, welche sich auf einer über eine stark russende Flamme gehaltenen Glasplatte niedergeschlagen hat, unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung, so erkennt man deutlich zweierlei Substanzen: feine, schwarze, also vollkommen undurchsichtige Körperchen, und durchsichtige rundliche, farblose oder wenig gelblich oder bräunlich gefärbte Gebilde, welche stellenweise getrennt nebeneinander liegen, stellenweise aber mehr oder minder vollständig miteinander verflossen sind, die also einer oder mehreren flüssigen oder halbflüssigen Substanzen von ölartigem oder theerartigem Charakter angehören. Bettet man diese Russschichte in Dammarlack oder in Cedernöl ein, so verschwinden die flüssigen oder halbflüssigen Substanzen entweder vollständig, oder werden sehr undeutlich, während die schwarzen Körperchen mit grösster Schärfe hervortreten. Diese Partikelchen sind wahrscheinlich kugelförmig, aber sie sind so klein, dass sich ihre Form nicht genauer ermitteln lässt. Selbst mit der homogenen Immersionslinse von Zeiss $\left(\frac{1}{12}$. Ap. 1·20) betrachtet, erscheinen sie allerdings scharf und völlig undurchsichtig, aber beinahe nur von punktförmiger Grösse. Verschiebt man das Deckglas unter Anwendung von schwachem Drucke, so vereinigen sich die Körnchen zu dendritischen Aggregaten.

Der sich aus der Atmosphäre niederschlagende Russ bietet begreiflicherweise ein anderes Bild dar. Es fehlen selbstverständlich die flüssigen Theile. Er besteht aus sehr verschieden gestalteten festen Körperchen: kleinen homogen erscheinenden Russtheilchen, dendritischen Aggregaten derartiger Russtheilchen, schwarzen und braunen Brocken, von meist unregelmässiger, seltener rundlicher Gestalt. Die schwarzen Brocken bestehen aus schwarzen Russkörnchen, die untereinander wohl mehr oder minder gebunden sind, man erkennt aber auch mit den stärksten Vergrösserungen keine Bindesubstanz. Die braunen Brocken sind compacter und bestehen aus einer braunen Grundsubstanz, in welcher die feinen schwarzen Russkörnchen eingebettet sind. Die feste Bindesubstanz geht offenbar aus den flüssigen Antheilen des frischen Russes hervor.

Bettet man diesen niedergeschlagenen Russ in Cedernöl ein, so zerfallen die grösseren Brocken nach und nach in kleine rundliche schwarze Ballen und lösen sich endlich in zahllose, ausserordentlich kleine schwarze Körnchen auf, welche mit den oben genannten schwarzen Körperchen offenbar identificirt werden müssen. In Weingeist vertheilt, zerfallen die grossen Klumpen in kleinere, ohne sich jedoch in die feinsten schwarzen Russpartikelchen zu zertheilen.

Behandelt man auf der Glasplatte direct erzeugten oder aus der Atmosphäre niedergeschlagenen Russ auf dem Objectträger mit Chromsäure, so währt es einige Zeit, ehe sich die Theilchen in der Flüssigkeit vertheilen; nach und nach erfolgt aber die Vertheilung, es wird die ölige oder harzige Masse ganz gelöst und es schwimmen die kleinen, mehrfach genannten Russpartikelchen in der Flüssigkeit. Diese schwarzen punktförmigen Theilchen verhalten sich, der Chromsäure gegenüber, Tage hindurch völlig passiv. Nach wochenlanger Einwirkung des Reagens sind sie noch immer zu finden, scheinen aber noch kleiner geworden zu sein. Es lässt sich aber unter Mikroskop nicht entscheiden, ob eine partielle Lösung oder ein weiterer Zerfall derselben eingetreten ist.

Schliesslich, nach mehreren Wochen oder Monaten, verschwinden sie gänzlich. Diese Theilchen verhalten sich genau so wie amorpher Kohlenstoff. Sie sind in Chromsäure anscheinend ganz unlöslich, in der That aber nur ausserordentlich schwer löslich.

Frisch niederfallender Russ, wie solcher sich in der Nähe einer Terpentinölflamme niederschlägt, enthält noch viele flüssige Theilchen, denn schon bei der Berührung mit einem festen Körper legt er sich als eine fast breiartige Masse an denselben.

Eine russende Ölflamme gibt schon einen consistenteren (frischen) Russ, und noch consistenter ist der Russ, den russig brennendes Holz niederfallen lässt. Durch diese Verschiedenartigkeit in der Mengung der festen und flüssigen Theile des frischen Russes und durch die Qualität der flüssigen Begleitstoffe der Kohlentheilchen erklären sich wohl manche Verschiedenheiten des trockenen atmosphärischen Russes.

Dass der aus der Atmosphäre niedergeschlagene Russ ausser den Kohlentheilchen und der Bindesubstanz noch andere in der Luft suspendirte Körperchen enthält, wohl auch minutiöse Mengen aus dem Erzeugungsmateriale herrührende Substanzen in sich aufgenommen hat, ist wohl schon von vornherein als wahrscheinlich anzusehen. Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen von in Wien niedergefallenem Russ haben diese Voraussetzung bestätigt. So fand ich, dass fast immer eine Spur von Eisen in einer nicht weiter constatirbaren Verbindung im Russ enthalten ist, welche sich durch Rhodankalium (Schwefelcyankalium), gewöhnlich aber erst auf Zusatz von (eisenfreier) Salpetersäure zu erkennen gibt. Kleine Fragmente von Holz, Stroh oder ähnlichen, in atmosphärischem Staube gewöhnlich anwesenden Körperchen sind gleichfalls manchmal mikroskopisch nachweisbar. Von anderen Kohlenarten habe ich im Russ öfters Steinkohlensplitter gefunden. Wie dieselben nachweisbar sind und welchen Grad von Sicherheit dem mikroskopischen Befunde beizumessen ist, wird sich aus jenen Daten ergeben, die ich in Betreff des Nachweises dieser Substanzen weiter unten mittheilen werde. Es wird sich herausstellen, dass diese Kohlenarten in der Regel neben dem Russ gut nachgewiesen werden können.

3. Braunkohle.1

Wie verschieden auch die Braunkohle dem freien Auge erscheinen mag: faserig, blätterig, erdig oder dicht (wie die

Sowohl Braun- als Steinkohle ("Schwarzkohle", ein Ausdruck, den ich hier — obwohl er von Mineralogen oft gebraucht wird — absichtlich ver-Sitzb. d. mathem.-naturw. Cl.; Cl. Bd., Abth. I.

muschelig brechende Pechkohle); im mikroskopischen Verhalten stimmen alle diese Formen der Braunkohle darin überein, dass sie in Pulverform durch Chromsäure verhältnissmässig rasch in eine gelbliche und schliesslich farblose Masse umgewandelt werden, welche im Wesentlichen einen Gewebsdetritus darstellt, der, wie die Reactionen lehren, aus Cellulose besteht. Denn wäscht man den Detritus mit Wasser sorgfältig aus, so löst er sich in Kupferoxydammoniak auf und färbt sich durch Chlorzinkjodlösung violett.

meide, weil die schwarze Holzkohle zum Unterschied von der gleichfalls aus Holz dargestellten Rothkohle, häufig ebenso genannt wird) sind mikroskopisch vielfach untersucht worden, aber entweder aus paläontologischen Rücksichten (siehe namentlich Gümbel, "Beiträge zur Kenntniss der Texturverhältnisse der Mineralkohlen", in den Sitzungsberichten der mathem.-phys. Classe der kön. bayer. Akademie d. W., Bd. XIII, S. 111 ff.; die ältere einschlägige Literatur bei Zirkel, Mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, Leipzig 1873, S. 257 ff.), oder vom petrographischen Standpunkte aus, um die Zusammensetzung der Kohle, namentlich die nebenher tretenden fossilen Harze und Minerale (Schwefelkies, Kalkspath, Sphärosiderit, etc.) festzustellen. (Siehe hierüber Zirkel, Petrographie, Bonn 1866. Bd. I, S. 361 ff.) Von besonderem Interesse für unsere Betrachtung ist eine in neuerer Zeit erschienene einschlägige Arbeit von A. Fischer und D. Rüst (Groth, Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Bd. VII, 1883, S. 209 ff.), in welcher die fossilen Harze, ferner Anthracit und Steinkohle mikroskopisch charakterisirt sind. Die Verfasser machen auf die grosse Homogenität des Anthracits im Vergleiche zu den Steinkohlen aufmerksam. Ersterer ist frei von "harzartigen" Einschlüssen. Letztere enthalten neben eigentlicher Kohle noch "Harze" von gelblicher oder röthlicher Farbe. Es wird aber von den Verfassern ausdrücklich hervorgehoben, dass das, was sie Harze nennen, nur zum Theile echte Harze sind, zum Theile andere Körper, wahrscheinlich, wie sie angeben, Kohlenwasserstoffe. Auch ich bin bei Untersuchung der Mineralkohlen zu dem Ergebniss gekommen, dass dieselben neben echter Kohle noch gelbliche oder bräunliche durchscheinende Einschlüsse enthalten. Auch ich halte einen Theil dieser durchscheinenden Masse für Harz. Aber den oft sehr beträchtlichen Rest muss ich auf Grund eingehender Untersuchungen für etwas ganz Anderes erklären, wie im Texte bei Abhandlung der Steinkohlen näher auseinandergesetzt werden wird.

¹ Dass sich in Braunkohle Cellulose nachweisen lasse, ist schon vor Jahren von Prof. Franz Schulze in sehr überzeugender Weise gezeigt worden. Er behandelte Braunkohle mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Salpetersäure, wobei ein Rückstand von gut erkennbaren

Bringt man pulverisirte Braunkohle in eine Eprouvette und übergiesst man die Masse mit Chromsäure, so tritt rasch Gasentwicklung ein; nach wenigen Stunden ist die Flüssigkeit grün geworden. Wäscht man mit Wasser aus und wiederholt man die Operation so lange, bis das Reagens innerhalb weniger Stunden nicht mehr verändert wird, so sammelt sich bei dem Auswaschen ein Theil des Detritus, mit schwer entfernbaren Luftblasen gemengt, an der Flüssigkeitsoberfläche, während die Hauptmasse des Detritus am Boden der Eprouvette liegt.

Durch fortgesetzte Einwirkung der Chromsäure wird dieser Detritus, soferne er nicht mineralische Einschlüsse führt, vollständig zerstört, da ja die Cellulose von dieser Säure schliesslich auch zerstört wird.

Der am Boden der Eprouvette sich ansammelnde Detritus lässt manchmal noch sehr wohlerhaltene Gewebstheile (Tracheïden, Gefässfragmente, Oberhautzellen etc.) erkennen, häufiger kommt es aber doch vor, dass die vegetabilischen Gewebe fast bis zur Unkenntlichkeit zerstört zurückbleiben, in welchem Zustande sie schon in der Braunkohle vorhanden sind, so zwar, dass man in dem einzelnen aus je einem Braunkohlensplitter hervorgegangenen Detritus nur hier und dort noch die morphologischen Kennzeichen von Gewebs-, Zell- und Gefässfragmenten ausgeprägt findet, welche zur näheren histologischen Bestimmung erforderlich sind.

Der als Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit angesammelte Detritus besteht aus einem Haufwerk kleiner Fasern und Körnchen, welche ich als Dermatosomen und Dermatosomengruppen deute;¹ ferner habe ich in manchen Braunkohlen in diesem Schaum reichlich Pollenkörner gefunden.

Viele Braunkohlen geben nach Chromsäurebehandlung nichts als Detritus, dem begreiflicherweise mineralische Substanzen (z.B. Gyps) beigemengt sein können. In manchen Braunkohlen finden sich aber neben der detritusliefernden Masse

Zellhäuten (Holzzellen, Pollen, Kork, Epidermis, Algen etc.) verblieb, welcher durch die Reaction gegen Chlorzinkjodlösung als Cellulose erkannt werden konnte. (Berichte der k. Preuss. Akademie der Wiss. 1855, S. 677.)

¹ Wiesner, Die Elementarstructur und das Wachsthum der lebenden Substanz. Wien 1892. S. 159.

gelbe oder röthliche Partien, welche sich nach und nach, ohne geformte Bestandtheile zurückzulassen, auflösen, und nach ihrem anderweitigen Verhalten zu schliessen, harzartiger Natur sind. In Steinkohlen kommen derartige Harze sehr häufig vor, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird.

Kleine Splitter von Braunkohle, etwa von den Dimensionen eines Reisstärkekornes (circa 0·005 mm und etwa isodiametrisch), erscheinen unter Mikroskop gelblich bis bräunlich, sind durchscheinend und von inhomogenem Aussehen. Harzsplitter derselben Grösse lassen keinerlei Ungleichartigkeit erkennen. Grössere Fragmente, etwa von der Dimension eines grossen Weizenstärkekornes (grösster Durchmesser etwa 0·028 mm, Dicke beiläufig 0·01 mm), sind tiefbraun gefärbt und bloss am Rande durchscheinend.

Werden die Splitter des Braunkohlenpulvers mit Chromsäure behandelt, so tritt bei den meisten Arten von Braunkohle sofortige, mit Gasentwicklung verbundene Oxydation ein. Bei älteren Braunkohlen vergeht ein Zeitraum von 2 bis 8 Minuten, bis man aus den Splittern das Hervortreten der Gasblasen bemerkt. Nach 10 bis 20 Minuten ist, selbst wenn nur wenig Pulver auf dem Objectträger liegt, Grünfärbung des Reagens eingetreten.

Diese auf Oxydation der Braunkohle beruhende Gasentwicklung ist selbstverständlich bei kalkhaltigen Braunkohlen mit einer Kohlensäureentwicklung verbunden, welche von der Zerlegung des kohlensauren Kalkes herrührt. Von dieser Kohlensäureentwicklung kann man sich aber unabhängig machen, wenn man das Kohlenpulver zuerst mit Salzsäure behandelt, mit Wasser auswäscht und trocknet, um die später zugesetzte Chromsäure nicht zu verdünnen. Auch an derartig vorbereitetem Pulver tritt nach Zufügung von Chromsäure alsbald Gasentwicklung und Grünfärbung des Reagens ein.

Durch die Chromsäure werden die Braunkohlensplitter — abgesehen von den Harzsplittern — in Fetzen verwandelt, welche vorwiegend aus Faserfragmenten zusammengesetzt sind. Nach ½ bis 1 Stunde sind die kleinen (reisstärkekorngrossen) Splitter gewöhnlich schon entfärbt, während die grösseren oben genannten Splitter meist erst nach 3 bis 4 Stunden

farblos geworden sind. Grössere Splitter erfahren innerhalb dieser Zeit wenigstens in der Peripherie eine Entfärbung, und Hand in Hand damit eine Umwandlung in Gewebsdetritus, so dass nach Ablauf einiger Stunden auch schon an den grossen Stücken die Cellulosereactionen hervorgerufen werden können.

Alle Braunkohlen bieten das oben genannte Verhalten dar und werden, abgesehen natürlich von mineralischen Beimengungen, durch das Reagens in kurzer Zeit bis auf Cellulosereste vollständig gelöst. In echten Braunkohlen, also in solchen Mineralkohlen, welche sowohl nach ihrem Alter als nach ihren mineralogischen Eigenschaften als unangezweifelte Braunkohlen bezeichnet werden, widersteht von den eigentlichen kohligen Bestandtheilen nichts der Einwirkung des Reagens. Es verbleibt kein schwarzer verbrennlicher Rückstand. Dadurch unterscheiden sie sich auf das Auffallendste von den Steinkohlen, von welchen selbst nach monatelanger Einwirkung von Chromsäure die Hauptmasse der eigentlichen kohligen Substanz als schwarzer verbrennlicher Körper zurückbleibt, wie gleich näher auseinandergesetzt werden wird.

Braunkohlendünnschliffe bieten — abgesehen von der oft sehr wohlerhaltenen organischen Structur gewisser Arten — im Wesentlichen kein anderes Bild dar: die Hauptmasse ist mehr oder minder tiefbraun, inhomogen, faserig, körnig, daneben treten homogene, oft scharf abgegrenzte gelbe bis röthlichbraune Harzmassen und häufig auch mineralische Beimengungen auf.

4. Anthracit.

Obgleich die Steinkohle der Braunkohle in sämmtlichen Eigenschaften näher steht als dem Anthracit, stelle ich hier doch diesen letzteren, und zwar deshalb voran, weil, wie sich gleich zeigen wird, die Steinkohle nach ihren wesentlichen Merkmalen uns als ein Gemenge von Braunkohle und Anthracit entgegentritt.

Wenn man feingepulverten Anthracit in einer Eprouvette mit so viel Chromsäure übergiesst, dass nach Absatz des Pulvers die Flüssigkeit über diesem sich befindet und bezüglich ihrer Farbe mit einer gleichdicken Schichte von unveränderter Chromsäure verglichen werden kann, so findet man stets, dass je nach der Qualität des Anthracits, nach einigen Tagen oder Wochen ein starker Umschlag der Flüssigkeitsfarbe in Braunroth, ja in Grün eintritt, zum Beweise, dass im Anthracit ausnahmslos ein mehr oder minder grosses Quantum leicht oxydirbarer Substanz vorhanden ist.

Wäscht man hierauf mit Wasser aus und fügt neue Säure hinzu, so kann sich das erst beobachtete Verhalten wiederholen oder auch ausbleiben. Wie dem auch sei, stets wird bei Wiederholung des Säureaufgusses ein Zeitpunkt eintreten, von dem ab sich der feingepulverte Anthracit dem Reagens gegenüber so wie fein vertheilter amorpher Kohlenstoff verhält, also erst nach langen Zeiträumen eine schwache Oxydation durch die Chromsäure erfährt.

Ein Anthracit von Wales, den ich der Güte des Herrn Prof. Schrauf verdanke, zeigte der Chromsäure gegenüber ein extremes Verhalten, indem er erst nach acht Tagen eine stärkere Farbenänderung (hyacinthroth) in dem Reagens hervorrief, und nach dem Auswaschen sich schon so wie reiner Kohlenstoff verhielt. Er umschloss also unter sämmtlichen von mir untersuchten Anthraciten die geringste Menge leicht oxydirbarer Substanz.

Bei der mikroskopischen Untersuchung bestand ausnahmslos die überwiegende Hauptmasse der gepulverten Substanz aus vollkommen schwarzen, also auch gänzlich undurchsichtigen Partikelchen. Nebenher traten aber auch tief braun gefärbte Körnchen auf und waren desto leichter zu finden, je reicher die betreffende Form des Anthracits, nach Ausweis der makroskopischen Voruntersuchung, an leicht oxydirbarer Substanz befunden wurde.¹

Niemals erwiesen sich diese braunen, homogenen Massen als Harze, da sie weder geschmolzen noch durch die Harzlösungsmittel in Lösung zu bringen waren.² Dieselben

¹ Von den mineralischen Einschlüssen des Anthracits wird natürlich hier abgesehen. Über diese siehe Fischer und Rüst 1. c., S. 222.

² Siehe auch Fischer und Rüst l. c. S. 222, welche die Anthracite gleichfalls harzfrei gefunden haben.

lösen sich nach und nach, indess doch stets schneller als die schwarze Substanz (Kohlenstoff) in Chromsäure auf, ohne Cellulose zurückzulassen.

In Braunkohle habe ich solche braune Körnchen vergebens gesucht, es ist aber nicht unmöglich, dass sich dieselben auch dort finden werden. Denn dieselben repräsentiren offenbar einen weiter vorgeschrittenen, auch bei Braunkohle zu vermuthenden Zustand der Verkohlung, in welchem entweder schon die ganze Cellulose der Pflanzentheile, aus welchen der Anthracit hervorging, sich in kohlenartige Verbindungen umgesetzt hat, oder die Cellulose nur mehr in so geringer Menge und so feiner Vertheilung vorhanden ist, dass sie gleichzeitig mit den kohlenartigen Verbindungen der Wirkung des Reagens verfällt oder überhaupt der Beobachtung sich entzieht.

Wenn man die Anthracite, nach Entfernung der leicht oxydirbaren Substanzen, unter Mikroskop untersucht, so findet man die braunen Theilchen nicht mehr, es besteht vielmehr die ganze pulverige Masse nur aus schwarzen Partikelchen, welche gleich den feinen Theilchen des reinen amorphen Kohlenstoffes, wochen- und monatelang der Wirkung der Chromsäure Widerstand leisten.

5. Steinkohle.

Eine genaue mikroskopische Vergleichung von Braunund Steinkohle zeigt, dass diese beiden Formen der Mineralkohle durch Übergänge miteinander verbunden sind, wofür indess auch das chemische Verhalten und die mineralogischen Eigenschaften sprechen.¹ Aber auch der Vergleich mit Anthracit lehrt, dass zwischen diesem und der Steinkohle nur graduelle Unterschiede bestehen, wofür vom petrographischen Standpunkte aus gleichfalls Anhaltspunkte bereits gefunden wurden.²

Zerkleinerte Steinkohle wird durch Chromsäure zum Theile rasch oxydirt, weniger rasch als Braunkohle, rascher als Anthracit. Während aber die Braunkohle, immer natürlich

¹ Siehe hierüber Zirkel, Petrographie. Bd. I, S. 357.

 $^{^2}$ Siehe hierüher Zirkel 1. c., S. 357; Fischer und Rüst 1. c., S. 223 bis 224.

abgesehen von mineralischen Beimengungen, bei dieser Oxydation keinen Rückstand liefert, bleibt bei Steinkohle stets die Hauptmasse oder doch ein relativ grosser Theil als schwarzer Körper zurück, der sich gegen das Reagens so wie amorpher Kohlenstoff verhält, denn nach der Beseitigung der leicht oxydirbaren Substanz bleibt von jeder Steinkohle ein Rückstand, welcher durch Chromsäure nur in dem Masse, wie der schwarze Antheil des Anthracits, oder wie amorpher Kohlenstoff durch Oxydation in Lösung geht, also durch unser Reagens fast gar nicht angegriffen wird.

Unter Mikroskop betrachtet, besteht die gepulverte Steinkohle der Hauptmasse nach aus schwarzen, also auch völlig undurchsichtigen Theilchen. Nebenher treten stets, oft in beträchtlichem Masse, auch braune und rothbraune durchscheinende Theilchen auf.

Die schwarzen Theilchen verhalten sich auch unter Mikroskop genau so wie Anthracit-oder Kohlenpartikelchen. Die braunen oder rothbraunen Theilchen sind aber untereinander sehr verschieden. Man muss unter ihnen dreierlei Arten unterscheiden:

- 1. Harze, d. i. schmelzbare, in den Harzlösungsmitteln lösliche Körper.¹
- 2. Körper, welche sich genau so wie Braunkohle verhalten also nach Einwirkung von Chromsäure einen Gewebsdetritus geben, welcher aus Cellulose besteht,² wie sich sowohl durch Kupferoxydammoniak, als durch Chlorzinkjodlösung nachweisen lässt; endlich

¹ Diese sind bereits von Fischer und Rüst nachgewiesen worden. Allein was die beiden Autoren als Harz im weiteren Sinne bezeichnen, ist, wie im Texte gleich auseinandergesetzt werden wird, etwas ganz anderes.

² Spuren von Cellulose wurden in Steinkohle schon von Franz Schulze nachgewiesen. L. c., p. 678, heisst es in Bezug auf die Einwirkung von einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure auf Steinkohle: "Die grösste Überraschung war mir jedoch die Auffindung von zwei Splittern, welche bei der Behandlung mit Chlorzink-Jodkalium-Jodlösung (es ist das dasselbe Reagens, welches ich oben, dem herrschend gewordenen Gebrauch entsprechend, kurz als "Chlorzinkjodlösung" bezeichnet habe) deutliche Reaction auf Cellulose zeigten."

3. Körper, welche vollkommen mit den braunen oder rothbraunen durchscheinenden Anthracitkörnchen übereinstimmen, also von Chromsäure nach und nach durch Oxydation gelöst werden, ohne Cellulose zu hinterlassen.

Die sub 1 und 3 genannten Körper erscheinen unter Mikroskop ganz homogen, während die braunkohlenartigen Substanzen, welche unter 2 genannt werden, bei genauer Untersuchung sich oft als inhomogen zu erkennen geben, indem sie gleich den Braunkohlentheilchen eine mehr oder weniger deutliche faserig-körnige Textur besitzen. Doch kann man sich auf diese Kennzeichen nicht verlassen, und muss die Wirkung der Chromsäure abwarten.

Der Cellulosenachweis ist mir bisher in allen untersuchten Steinkohlen gelungen. Doch ist dieser Nachweis bei der Steinkohle viel schwerer zu führen, als bei der Braunkohle, schon deshalb, weil in der ersteren die Cellulose in viel kleinerer Menge vorkommt, als in der letzteren. Der Gewebsdetritus der Steinkohle ist ein sehr zarter; deshalb kann die Gegenwart der Cellulose leicht entgehen, wenn nicht rechtzeitig die Wirkung der Chromsäure unterbrochen wird, da fein vertheilte Cellulose relativ rasch durch das Reagens zerstört wird.

Die mikroskopische Untersuchung hat also ergeben, dass sich die Steinkohle als ein inniges Gemenge von Braunkohle und Anthracit darstellt. Wenigstens liess sich ein Unterschied zwischen den braunen, Detritus liefernden Theilchen der Steinkohle und der Braunkohle ebensowenig nachweisen, als zwischen den schwarzen, beziehungsweise braunen Steinkohlentheilchen und den Bestandtheilen des Anthracits. Die Mengungsverhältnisse der Bestandtheile sind sehr mannigfaltige. Die schwarze Anthracitmasse (amorpher Kohlenstoff) scheint stets vorzuherrschen. Doch kommen in manchen Sorten auch grosse Mengen der braunen Bestandtheile des Anthracits vor. Der Braunkohlenantheil war in den untersuchten Arten meist ein kleiner. Der Übergang von Steinkohle in Anthracit prägt sich in den vorgeführten mikroskopischen Versuchen noch schärfer aus, als bisher von Seite der Petrographen angegeben wurde.

Inwieweit die hier aufgestellte Ansicht, dass die Steinkohle als ein Gemenge von Braunkohle und Anthracit aufzufassen sei, berechtigt ist, muss den Mineralogen und Geologen zu beurtheilen überlassen bleiben.

6. Holzkohle.

Je nach der Temperatur, bei welcher die Verkohlung des Holzes vorgenommen wird, ist bekanntlich der Gehalt der Holzkohle an Kohlenstoff ein verschiedener. Bei relativ niederer Temperatur entsteht die sogenannte Rothkohle, welche mit Vortheil in der Pulverfabrikation verwendet wird, bei höherer Temperatur die gewöhnliche Schwarzkohle; letztere ist bedeutend reicher an Kohlenstoff, als die erstere.

Pulverisirte Rothkohle verhält sich der Chromsäure gegenüber ähnlich so wie Braunkohle, Schwarzkohle ähnlich sowie Anthracit; denn erstere wird durch das Reagens nach und nach entfärbt und schliesslich ganz zerstört, die letztere hingegen gibt bis zu einer bestimmten Grenze leicht oxydirbare Substanz ab, um dann gleich dem mit Chromsäure vorbehandelten Anthracit fast unlöslich in diesem Reagens zurückzubleiben.

Eine im Übergange zu Schwarzkohle befindliche Rothkohle wird begreiflicherweise ein intermediäres Verhalten darbieten, desgleichen unvollständig in Schwarzkohle umgewandeltes Holz. Unter den gewöhnlichen zur Feuerung etc. dienenden Schwarzkohlen fand ich meist solche, welche als vollständig schwarz verkohltes Holz bezeichnet werden konnten. Hingegen ist die als »Reisskohle« bekannte schwarze Lindenkohle gewöhnlich ein Mittelding zwischen Roth- und Schwarzkohle, in welcher man noch reichlich leichtoxydirbare Substanz nachweisen kann. Wie ich gleich zeigen werde, hält diese Kohle auch in morphologischer Beziehung die Mitte zwischen den beiden Arten von Holzkohle.

Sowohl die Roth- als die Schwarzkohle besitzt noch genau die Textur des Holzes. Die Zellhäute der ersteren erscheinen im Mikroskope braun, die der letzteren schwarz.¹

¹ Der Verkohlungsprocess schreitet in einer bestimmten Abhängigkeit von dem feinen histologischen Baue des Holzes fort, wie sich namentlich an der

Durch Chromsäure werden die Zellhäute der Rothkohle — abgesehen von den äussersten, sehr resistent gewordenen Schichten — entfärbt, aber sehr langsam. Selbst sehr dünne Membranen bedürfen oft einer 24stündigen Einwirkung, um gänzlich farblos zu werden. Die farblosen Reste der Rothkohle sind Cellulose, wie das Verhalten gegen Kupferoxydammoniak

Rothkohle constatiren lässt. Betrachtet man einen durch die Rothkohle eines Nadelholzes geführten Querschnitt, so fällt sofort auf, dass die gemeinschaftlichen Aussenhäute (die Mittellamellen) der Holzzellen tiefschwarz erscheinen, während die übrige Zellhaut braun gefärbt ist. Auch an Längsschnitten, und zwar nicht weniger augenfällig, tritt dieselbe Erscheinung dem Beobachter entgegen. Verfolgt man die successive fortschreitende Verkohlung, so findet man, dass dieselbe in den Aussenhäuten beginnt.

Während unverändertes Holz durch Chromsäure, wie ich schon vor Jahren zeigte, sehr rasch in seine Elementenbestandtheile zu zerlegen ist, gelingt dies bei Rothkohle nicht. Selbst nach viele Tage anwährender Einwirkung der Chromsäure bleiben die Zellen im Verbande. Ja gewöhnlich wird durch das Reagens alles aufgelöst, und bloss die äussersten Zellhautschichten und die äussersten Partien der Tüpfel bleiben zurück. Nach längerer Einwirkung von Chromsäure lassen solche Rothkohlen einen Rückstand, der nur aus gleichmässigen langen schwarzen Fäden und schwarzen kreisförmigen Ringen besteht; erstere sind nichts anderes, als die dicksten Partien der Aussenhäute, nämlich jene Partien, welche dort liegen, wo vier Tracheïden sich berühren. Diese schwarzen Fäden entsprechen also genau dem, was uns im Durchschnitte als "Zwickel" entgegentritt. Die schwarzen Kreise entsprechen den äussersten Tüpfelpartien. Diese Partien verkohlen am frühesten und enthalten, wie die Resistenz gegenüber der Chromsäure lehrt, den grössten Kohlenstoffgehalt. Es scheint mir nun sehr merkwürdig, dass an unverändertem Holze gerade jene Theile der Zellhäute der Wirkung der Chromsäure am raschesten verfallen, welche bei der Erhitzung am raschesten und vollständigsten verkohlen, also der Chromsäurewirkung den grössten Widerstand entgegensetzen. Derjenige Theil der Zellhaut, welcher durch Chromsäure am frühesten oxydirt wird, erfährt also bei der Verkohlung die rascheste und vollständigste Reduction. Am verständlichsten wird dieses auf den ersten Blick ganz paradoxe Verhalten, wenn man beachtet, dass die Kohle nicht durch einfache Reduction, sondern durch complicirte chemische Zersetzungen entsteht. In den Aussenhäuten der Holzzelle sind also dann Substanzen anzunehmen, welche im Vergleiche zu den übrigen Zellhautpartien am leichtesten chemischen Veränderungen zugänglich sind.

Ich habe ausser an Nadelhölzern auch noch an mehreren Laubhölzern den Verkohlungsprocess verfolgt, und bin bei diesen zu demselben Resultat gelangt, wie bei jenen: es beginnt die Verkohlung stets an den äussersten Zellhautgrenzen und schreitet hier am weitesten vor.

und gegen die Jodpräparate lehrt. Schwarze Holzkohle lässt unter Mikroskop keinerlei Veränderung erkennen, wenn dieselbe der Einwirkung der Chromsäure ausgesetzt wird. Fein gepulverte Kohle, welche nur mehr aus kleinen Splittern und punktförmigen Partikelchen bestand, erschien im Mikroskope vollkommen undurchsichtig und schwarz, und dieseVerhältnisse änderten sich selbst nach achtwöchentlicher Einwirkung von Chromsäure nicht.

Anvollkommen schwarzverkohltem Holze lassen sich durch Chromsäure die Structurverhältnisse nicht deutlicher machen, wie etwa an Roth- oder Braunkohle, weil in demselben keine Cellulose mehr nachweisbar ist und ausserdem als Resultat der successiven Reduction ein Körper zurückbleibt, der gewiss noch schwerer oxydirbar ist, als die Cellulose. Unvollständig schwarzgekohltes Holz, zum Beispiel die als Reisskohle verwendete Lindenkohle, wird durch Chromsäure partienweise so geklärt, dass die Structurverhältnisse mit überraschender Deutlichkeit hervortreten, und in den Resten sich noch Cellulose nachweisen lässt.

Was also an echter Schwarzkohle (schwarze Holzkohle) nicht direct an Structurverhältnissen sichtbar ist, lässt sich durch Chromsäure, überhaupt nicht durch oxydirende Mittel sichtbar machen. An gröberen Schwarzkohlensplittern, Schliffen, oder überhaupt grösseren aber dünnen Stücken sind häufig die Structurverhältnisse noch so klar, dass eine histologische Bestimmung, ja sogar noch eine systematische Determination möglich ist, man also nicht bloss Zellen, beziehungsweise Gefässe erkennt, sondern aus der Form der Structurelemente auf die Baumart schliessen kann, von welcher die betreffende Kohle abstammt.

Je kleiner die Splitter werden, desto unsicherer wird die Bestimmung; und wenn die Holzkohlensplitter so klein sind, dass an denselben keine organische Structur wahrgenommen werden kann, dann sind sie von Anthracit, eventuell Steinkohle und Russ nur sehr schwer zu unterscheiden. Da aber Anthracit und besonders Steinkohle, wie oben bereits dargelegt wurde, aus heterogenen Theilchen bestehen, und die Holzkohle wohl nie in jener feinen Form erscheint, wie die feinsten Russ-

theilchen, so wird es bei sehr aufmerksamer Beachtung aller unterscheidenden Merkmale häufig dennoch möglich sein, die vier genannten Arten der Kohle mikroskopisch auseinanderzuhalten.

7. Graphit.

Fein vertheilter Graphit erscheint im Mikroskope in Form kleiner schwarzer Körperchen, welche in Chromsäure unlöslich zu sein scheinen, wenigstens nach wochenlanger Einwirkung des Reagens nicht verschwinden.

Ich habe verschiedene Sorten von Graphit, in Chromsäure eingelegt, von Tag zu Tag durch zwei Monate unter Mikroskop beobachtet und habe die Körnchen unverändert gefunden, selbst die kleinsten Partikelchen haben sich nicht aufgelöst, wenigstens konnte unter diesen Verhältnissen eine Auflösung nicht beobachtet werden.

Doch ist dem Graphit zweifellos ein leicht oxydirbarer Begleitstoff beigemengt, wie folgende Versuche lehren. Es wurden verschiedene Sorten von Graphit in fein gepulvertem Zustande in Eprouvetten gethan und mit einem kleinen Überschuss von Chromsäure, so wie in den früheren analogen Versuchen, versehen. Je nach der Sorte war die Flüssigkeit nach drei bis etwa 24 Stunden grün geworden. Eine Sorte unbekannter Herkunft war schon nach 48stündiger Einwirkung ihrer leicht oxydirbaren Substanz beraubt, während alle anderen Sorten mehrere Wochen hindurch allerdings immer geringere Mengen oxydirter Substanz abgaben. So zum Beispiel ein Graphit aus Japan, welcher die Chromsäure nach fünf Stunden grün färbte, auf neuerlichen Zusatz nach drei, sodann nach fünf, hierauf erst nach elf Tagen.

Ganz indifferent, dem kalten Chromsäuregemisch gegenüber, ist der seiner leicht oxydirbaren Bestandtheile beraubte Graphit woh! ebensowenig, als amorpher Kohlenstoff. Denn nach Beseitigung der leicht oxydirbaren Substanzen verändert der Graphit die Farbe des Chromsäuregemisches in jener Weise, welche für die Reduction desselben charakteristisch ist (siehe oben S.384). Es ist aber hierzu ein längerer Zeitraum erforderlich

Reiner Graphit wird also schon von kalter Chromsäure (Chromsäuregemisch), allerdings ausserordentlich langsam oxydirt.¹

Für die Erkennung des Graphits unter Mikroskop ist die genannte Begleitsubstanz bedeutungslos.

Von Russ ist feinvertheilter Graphit nicht leicht zu unterscheiden. Doch ergeben sich bei genauer Erwägung aller in Betracht kommenden Momente einige Anhaltspunkte. Es gelingt wohl kaum, dem Graphit jene feine Vertheilung zu geben, durch welche die Russtheilchen ausgezeichnet sind. Zudem besteht der aus der Atmosphäre sich niederschlagende Russ aus untereinander zumeist charakteristisch gebundenen, durch Chromsäure in die feinsten Russtheilchen zerlegbaren Brocken. Endlich kann die Unverbrennlichkeit des Graphits² herangezogen werden, um denselben von fein vertheilter amorpher Kohle, überhaupt von den verschiedenen oben genannten Arten der Pflanzen- und Mineralkohle zu unterscheiden.

Während Russ und Holzkohlenpulver am Platinblech fast momentan verbrennen, nimmt die vollständige Verbrennung von Braun-, Steinkohle und namentlich von Anthracit mehr Zeit in Anspruch. Graphitpulver ist aber unter diesen Verhältnissen so gut wie unverbrennlich. Diese Verbrennungsproben können unter Zuhilfenahme der Loupe auch mit ganz minutiösen Mengen vorgenommen werden.

II. Die Identität des schwarzen Lungenpigments mit der Russkohle.

Durch die Ergebnisse der vorstehend mitgetheilten Untersuchungen bin ich unter anderem in die Lage versetzt worden einen Beitrag zur Lösung eines Problems zu liefern, welches auf einem mir allerdings nicht fremden, aber wenig vertrauten Gebiete gelegen ist.

Herr College Prof. Sig. Exner machte mich gelegentlich eines Gespräches über meine Art, Kohle verschiedener Art

¹ Vgl. Tschermak, Lehrb. der Mineralogie. Wien 1884, S. 322.

² Absolut unverbrennlich ist bekanntlich der Graphit nicht, da er im Sauerstoffgebläse gleich dem Diamant, aber schwieriger als dieser, zu Kohlensäure oxydirt wird.

mikroskopisch zu unterscheiden, darauf aufmerksam, dass die Frage über die Natur des schwarzen Pigments der menschlichen Lunge (»Lungenschwarz« Virchow's) noch nicht endgiltig gelöst ist, und hatte auch die Güte, mir in Form mikroskopischer Schnitte ein für die Lösung dieser Frage ausreichendes Materiale zur Verfügung zu stellen.

Das schwarze Pigment der menschlichen Lunge ist lange bekannt. Die Lage desselben im Lungengewebe ist gleichfalls lange aufgeklärt. Hingegen sind die Ansichten über Herkunft und wahre Beschaffenheit dieses Körpers noch getheilt.

Die Literatur gerade dieses Gegenstandes ist sehr ausgedehnt und ich hätte in dieselbe nicht den nöthigen Einblick gewonnen, wenn ich nicht durch die Gefälligkeit der Herren Collegen Hofrath Toldt und Prof. v. Ebner in sehr ausgiebiger Weise unterstützt worden wäre.

So weit ich die Sache zu überblicken vermag, so erscheinen Entwicklung und Stand unserer Frage durch folgende Punkte markirt.

Wie in so vielen Gebieten der allgemeinen und pathologischen Anatomie, so hat auch hier zuerst Virchow Bahn gebrochen. Er war es, der zuerst das schwarze Pigment der menschlichen Lunge einer genauen mikroskopischen Untersuchung unterwarf. Er erklärt dasselbe für eine pathologische Bildung, welche sich aus dem Blutfarbstoff herleitet.¹

In den älteren Lehrbüchern der Histologie hat diese Ansicht allgemeinen Eingang gefunden.

Später unterschied man zwischen dem gewöhnlichen schwarzen Pigment der menschlichen Lunge und jenem, welches bei der »schwarzen Phthisis der Bergarbeiter« vorkommt, und während man das erstere in die Kategorie der Melanine stellte, war man geneigt anzunehmen, dass bei Anthrakosis Kohle in die Lunge von aussen eingetreten sei, welche darin in Form von eckigen Splittern zu sehen sein soll.

Diese Unterscheidung macht auch Koschlakoff,² welcher der Frage eine neue Wendung zu geben versuchte, indem er

¹ Archiv für pathol. Anatomie. Bd. I (1847), S. 465.

² Archiv für pathol. Anatomie. Bd. XXXV (1866), S. 178 ff.

angibt, dass das gemeine schwarze Pigment der Lunge allerdings in dieser entsteht, aber kein Melanin, überhaupt keine organische Verbindung sei, sondern ein Körper, welcher sich von der Kohle nicht unterscheiden lässt. Es ist, wie der Autor sagt, der Thierkohle vergleichbar, nicht aber der Pflanzen- und Mineralkohle. Der Autor führt indess nicht an, worin der Unterschied dieser drei Kohlearten liegt und sagt weiter, dass das im Bindegewebe der Lunge sich ansammelnde Pigment aus rundlichen Körperchen besteht, welche zu kleinen Splittern häufig zersprengt erscheinen. Auch er leitet diesen Körper aus dem Blutfarbstoff ab, ohne seine Angabe auf genauere Argumente zu stützen. Er unterscheidet das echte Pigment von den Kohlensplittern, die bei Anthrakosis auftreten, und nennt diese von aussen eintretende Kohlenmasse »falsches Pigment«.

In unmittelbarem Anschluss an die Arbeit Koschlakoff's hat sich Virchow¹ neuerdings über unseren Gegenstand ausgesprochen. Nachdem auf Traube hingewiesen wurde, demzufolge feine Holzkohlensplitter bis in die Alveolen der Lunge zu dringen vermögen, hält Virchow—die Anthrakosis von dem gewöhnlichen Pigmentzustand der Lunge wohl unterscheidend—die splitterigen Theile der schwarzen Masse für Holzkohlensplitter und ist geneigt, die im gemeinen Lungenpigment auftretenden kleinen schwarzen Körperchen zum Theile auf in der Lunge entstandenen Farbstoff (Melanin) zurückzuführen, ohne aber die Möglichkeit zu bestreiten, dass sie auch Russtheilchen sein können.

Diese Ansicht ist von späteren Forschern mehr oder minder modificirt worden, und es hat sich nach und nach die Meinung ausgebildet, dass das Lungenpigment ein Gemenge von rundlichen Melaninkörnchen und splitterigen, von aussen eingedrungenen Kohlentheilchen ist, welche bei Anthrakosis vorherrschen. Diese Ansicht findet sich in den neueren Lehrbüchern der Histologie.²

Inzwischen ist von mehreren Seiten der Versuch gemacht worden, zu beweisen, dass auch das gewöhnliche Lungen-

¹ Archiv für pathol. Anatomie. Bd. XXXV (1866), S. 186.

 $^{^2}$ Siehe z. B. Toldt, Lehrbuch der Gewebelehre. III. Aufl. (1888), S. 500-501.

pigment aus Kohlentheilchen (Rauch, Russ) der Atmosphäre stamme, dass die Pigmentkörnchen des Sputums Kohlentheilchen enthalten, welche identisch sind mit dem Lungenpigment. Letzteres gelangt von den Epithelialzellen der Alveolen in das interlobuläre Bindegewebe, und sammelt sich mit zunehmendem Alter in den Lungen immer mehr und mehr an, während es in den Lungen der Neugeborenen und an im Freien lebenden Thieren nicht zu finden ist.

Die beachtenswerthesten Argumente für die Richtigkeit dieser Ansicht hat Knauff in Virchow's Archiv¹ vorgebracht. Er stützt sich hiebei zum Theile auch auf mit Hunden angestellte Experimente, in welchen die Versuchsthiere durch längere Zeit in einer rauchigen Atmosphäre belassen wurden. In den Lungen dieser Thiere wurden aussergewöhnlich grosse Mengen des Pigments gefunden, dessen Identität mit Russ umsomehr begründet erscheint, als die Russtheilchen mit den Pigmenttheilchen nach der Angabe des Autors völlig übereinstimmen. Es wird namentlich die gleiche Widerstandskraft des Pigments und der Kohle gegen Reagentien angegeben, jedoch ohne nähere Angabe der angewendeten Substanzen. Für gewisse pathologische Processe wird aber die Möglichkeit von »echten Pigmentirungen durch Umänderung von kleinen Mengen extravasirten Blutes« neben der Ansammlung grosser Kohlenmassen nicht nur eingeräumt, ja es wird angegeben, dass solche »echte Pigmentirungen« bei schwarzer Induration sich mitunter direct nachweisen lassen.² Auch andere Autoren haben auf Grund von Thierexperimenten sich im ähnlichem Sinne ausgesprochen.³

Aber auch die letztgenannten Untersuchungen scheinen keine Entscheidung in der Frage über die wahre Natur des schwarzen Lungenpigments herbeigeführt zu haben, soweit es sich nämlich um jenen schwarzen Farbstoff handelt, welcher in jeder menschlichen Lunge mit zunehmendem Alter sich ansammelt. Denn es wird bis in die neueste Zeit noch in Special-

¹ Bd. XXXIX. 1868), S. 442 ff.

² L. c. S. 474.

³ O. De Konradi, Untersuchungen über den schwarzen Farbstoff der Lunge. Dorpater Dissertation. 1869.

untersuchungen über die Pigmente des menschlichen Körpers das Lungenpigment als eine Substanz zweifelhafter Herkunft angesehen.¹

Hingegen ist für gewisse ausgesprochen pathologische Zustände der Lunge die Anwesenheit inhalirter Kohlenpartikelchen sichergestellt. Die Anthrakosis der Kohlenbergarbeiter ist ebenso als Folge eingeathmeter Kohle erwiesen, wie durch die mikrochemische Untersuchung bei Eisenfeilarbeitern eine factische, durch Inhalation von eisenhältigem Metallstaub hervorgerufene Siderosis constatirt wurde.²

In den nachfolgend mitgetheilten Untersuchungen handelte es sich nicht nur um die Unterscheidung der Kohle von den Melaninen, sondern für den Fall, als das Lungenpigment mit Kohle ganz oder theilweise identisch sein sollte, um die Entscheidung der Frage, in welcher Form, eventuell in welchen Formen dieselbe an der Zusammensetzung des schwarzen Lungenfarbstoffes Antheil nimmt.

In Bezug auf die Unterscheidung der Kohle von den Melaninen möchte ich auf einige bemerkenswerthe diesbezügliche Literaturangaben hinweisen. Von besonderer Wichtigkeit erscheint folgende Stelle in Hoppe-Seyler's Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse:

»Die Pigmente der Augen, der Haut, der melanotischen Carcinome, der Haare, Federn, Fischbein u. s. w. werden schnell zerstört, wenn sie in Alkalilösung oder suspendirt mit Chlor behandelt werden, in den Lungen und Bronchialdrüsen von Menschen findet sich dagegen zuweilen ein Körper, der bei völlig schwarzer Farbe und Unlöslichkeit in Kalilauge von Chlor nicht angegriffen wird, also wohl Kohle ist, da man diese Eigenschaft fast an keinem anderen organischen Körper

¹ Siehe z. B. F. Maas, Über die beim Menschen vorkommenden körnigen Pigmente. Nachr. d. kön. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen. 1889. Nr. 18. — Derselbe, Zur Kenntniss der körnigen Pigmente. Arch. für mikr. Anatomie, Bd. XXXIV, (1890), wo es S. 454 heisst: "Ob die Pigmentirung der Lunge auf Kohleninhalation oder auf Umwandlung des Hämoglobins beruhe, ist noch unentschieden."

² Siehe hierüber das eben erschieneneWerk:Weichselbaum, Grundriss der path. Histologie. Leipzig und Wien 1892, S. 64 und 312. Siehe auch Ziegler, Lehrbuch der pathol. Anatomie. 5. Aufl. (1887), S. 129.

kennt. Dieser Stoff ist in sehr feinen Körnchen in diesen Geweben eingelagert, doch finden sich zuweilen in den Lungen Splitter von Holzkohle, welche durch die Respiration dahin gelangt sind und welche durch das Mikroskop gut unterschieden werden können.»¹

Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass die Melanine sich in Alkalien zum Theile schon in der Kälte, beim Erhitzen aber vollständig lösen. Sowohl durch Kali, als durch Natron und Ammoniak gehen sie mit rothbrauner, in concentirter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit dunkelrother Farbe in Lösung. Der Grad der Löslichkeit in den genannten Mitteln ist je nach der Art der Melanine ein verschiedener. Besonders leicht in Alkalien ist das Haarpigment löslich.²

Die bereits oben genanten, durch die menschliche Lunge geführten Schnitte lassen in dem Zustande, in welchem sie mir übergeben wurden (trocken zwischen Objectträger und Deckglas präparirt), schon makroskopisch das Pigment, zumeist in Form gut abgegrenzter schwarzer Flecke erkennen.

Die Hauptmasse des Pigments liegt im interlobulären Bindegewebe, daselbst dichte schwarze Haufen bildend, welche hier und dort die Zusammensetzung aus feinen und gröberen schwarzen Körnchen zu erkennen geben.

Präparirt man ein Stück des schwarzen Pigments frei, und behandelt man dasselbe mit Chromsäure, so zerfällt es alsbald in feine Körnchen. Man erhält dasselbe Bild wie bei Behandlung der Russbrocken der Atmosphäre mit dem genannten Reagens. In Chromsäure liegend, erhalten sich die feinen Russtheilchen wochenlang unverändert.

Präparirt man in Wasser, so tritt der Zerfall in die genannten feinen Körnchen nicht ein, aber die Masse zertheilt sich doch in meist rundliche Ballen und feine schwarze Körnchen. Die Ballen haben entweder eine schwarze Farbe und bestehen aus kleinen Körnchen, oder sie erscheinen braun gefärbt und von feinen schwarzen Körnchen durchsetzt. Durch

¹ L. c. 5. Aufl. (1883), S. 244.

² Siehe hierüber E. Hirschfeld, Zeitschrift für physiol. Chemie XII (1889). — Sieber, Archiv für experim. Pathologie und Pharmakologie XX (1886). Vgl. auch Maas l. c.

Anwendung von schwachem Druck zerbrechen die grösseren Ballen in oft eckig gestaltete, zackig und körnig begrenzte Stücke. Auf Zusatz von Chromsäure zerfällt alles in feinste schwarze Körnchen.

Das Pigment liegt stellenweise zwischen elastischen Fasern im Bindegewebe in feinerer Vertheilung, kleine Körnerreihen bildend, oder in kleine Gruppen vereinigt, wie es scheint, durch protoplasmatische Substanz verbunden, höchstwahrscheinlich in Wanderzellen eingelagert. In bestimmten Stadien der Einwirkung der Chromsäure treten schwarzpunktirte protoplasmatische, noch immer gut individualisirte Massen (Wanderzellen?) aus dem Gewebeverbande. In dieser Zeit werden in den Präparaten auch die Epithelialzellen der Alveolen erkennbar, und erscheinen häufig von schwarzen Körperchen durchsetzt.

Die in den Epithelialzellen liegenden schwarzen Körnchen haben verschiedene Grösse. Die kleinen stimmen mit den kleinen runden Russkörnchen, welche sich aus der Atmosphäre niederschlagen, überein; die grösseren haben aber keine Ähnlichkeit mit den grösseren Russpartikelchen der Atmosphäre. Diese letzteren sind schon oben als dendritische oder unförmliche Massen beschrieben worden. Die grösseren schwarzen Körnchen haben eine abgerundete Form. Manchmal erscheinen sie auch abgerundet drei- bis vierseitig. Die kleinen Körnchen bilden gewöhnlich die Hauptmasse. Selten kommen zwischen den kleinen und grösseren schwarzen Körnchen noch kleine, meist dunkle Splitter vor.

Durch fortgesetzte Einwirkung der Chromsäure auf die Epithelialzellen werden diese gänzlich zerstört und die grösseren schwarzen Pigmentkörperchen zerfallen, wie dies für Russ charakteristisch ist, in kleine punktförmige Körperchen, welche sich in dem Reagens wochenlang erhalten.

Genau dieselben Verhältnisse zeigen die Pigmentkörperchen des Sputums. Auch sie sind von verschiedener Grösse; alle sind rund oder abgerundet, und zerfallen auf Chromsäurezusatz in feine, mit den kleinsten Russkörnchen im Aussehen und im Verhalten gegen Chromsäure übereinstimmende Partikelchen.

Hat man die sogenannten Pigmentkörner der Epithelialzellen der Lungenalveolen und der Pigmentzellen des Sputums gesehen, so kann die Übereinstimmung dieser schwarzen Gebilde mit der Substanz der früher genannten im Bindegewebe der Lunge angesammelten schwarzen Haufen nicht zweifelhaft sein. Man erkennt, namentlich im Beginne der Einwirkung der Chromsäure, in diesem Haufen die kleinen und grossen Pigmentkörner wieder; allerdings sind dieselben hier vielfach untereinander verbunden, ich möchte sagen, agglutinirt, auch ist die Masse der grossen runden Körnchen eine grössere.

Die kleinen schwarzen Theilchen der früher genannten Zellen sind offenbar Russpartikelchen, welche unmittelbar aus der Atmosphäre in die betreffenden Gebilde eintraten. Vom atmosphärischen Russ scheinen nur diese in die Epithelialzellen der Lunge zu kommen, und mit ihnen wohl auch hin und wieder andere ausserordentlich kleine Staubtheilchen, wie die früher genannten meist dunklen Splitter. Die grösseren runden Körner sind aber nicht directe Abkömmlinge des atmosphärischen Russes, denn solche runde dichte Russballen finden sich nicht oder nur zufällig in der Atmosphäre vor. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die grösseren (nicht selten circa 0.0035 mm messenden) schwarzen Körnchen der Epithelialzellen, der Pigmentzellen des Sputums und der Pigmenthaufen aus den feinen eingeathmeten Russtheilchen der Atmosphäre stammen und durch die Thätigkeit der Zellen, oder überhaupt durch in der Zelle herrschende Zustände zu stationären grösseren, runden oder abgerundeten Körnern verbunden wurden.

Aus den Epithelialzellen gelangen die Körnchen, und wohl zweiffellos durch Vermittlung von Wanderzellen, ins Bindegewebe, wo sie sich in grösseren Massen ansammeln, welche häufig schon dem freien Auge erkennbar werden. In den Wanderzellen scheint eine reichliche Vereinigung der feinen Russtheilchen in grössere runde Körnchen stattzufinden.

Die schwarzen Körner und Körnchen haben allerdings eine so grosse Ähnlichkeit mit Melaninkörnern, so dass die Identificirung der ersteren mit den letzteren begreiflich erscheint. Allein die Melaninkörnchen sind wohl nur selten so intensiv schwarz, wie die Körnchen des Lungenpigments, vielmehr gewöhnlich braun oder bräunlich. In Bezug auf das Verhalten gegen Chromsäure stimmen die Körnchen des Lungenschwarz vollkommen mit Russkörnchen überein, während die Melaninkörnchen ein ganz anderes Verhalten zeigen. Dieselben lösen sich nämlich in kurzer Zeit in Chromsäure auf.

Wenn man auf ein mit Lungenpigment versehenes Gewebestück Chromsäure einwirken lässt, so ist nach Zerstörung des Gewebes — längstens nach 24 Stunden — das Pigment noch intact. Wenn man hingegen ein melaninführendes Gewebe in gleicher Weise behandelt, so ist nach wenigen Stunden das Gewebe sammt dem Melanin verschwunden.

Ich hatte Lungenschwarzpräparate vor mir, in welchen die schwarzen Körnchen, allerdings als ausserordentlich kleine Pünktchen, noch nach vier bis sechs Wochen unterschieden werden konnten. Solche Präparate erhält man am besten, wenn man das Lungenpigment durch die Nadeln isolirt. Unterwirft man es aber im Gewebeverbande der Einwirkung der Chromsäure, so vertheilt es sich zwischen der sich unter Gasentwicklung zersetzenden Masse in überaus feiner Form. Auch ist es infolge des starken Consums an Chromsäure in solchen Fällen nothwendig, das Reagens zu wechseln, wobei neuerdings Verluste an Pigment resultiren.

Aussehen und Verhalten des Lungenschwarz gegen Chromsäure lassen wohl keinen Zweifel darüber, dass dasselbe mit Russ identisch ist.

Dass das schwarze Lungenpigment mit den Melaninen nichts gemein hat, geht vor allem aus dem schon angeführten total verschiedenen Verhalten desselben gegen Chromsäure hervor, über welches ich hier noch einige Worte einschalten will.

Ich habe das Pigment des Auges (von der Chorioidea und Iris des Schweines), der menschlichen Haare, der Vogelfedern (schwarze Federn des Huhnes) und auch andere melaninführende Gewebe in Chromsäure eingelegt und gefunden, dass die aus dem Gewebeverbande tretenden Melaninkörnchen einige Zeit scheinbar unverändert in dem Reagens herumschwimmen, dann sich entfärben und schliesslich in Lösung übergehen. Verfolgt man einzelne Melaninkörnchen während sie in Chromsäure

suspendirt sind unaufhörlich unter Mikroskop, so erkennt man mehrere Minuten hindurch gar keine Veränderungen an ihnen, nach weiterem Verlauf mehrerer Minuten werden sie lichter gefärbt, um bald darauf, nachdem sie, wie es scheint, ganz farblos geworden sind, in Lösung übergeführt zu werden.

Es ist also ein so grosser Unterschied im Verhalten der Russ- und Melaninkörnchen gegenüber der Chromsäure vorhanden, dass eine Verwechslung geradezu ausgeschlossen ist, und das Verhalten des schwarzen Lungenpigmentes gegen Chromsäure weist geradezu auf die Identität desselben mit Russ hin.

Zur Unterstützung dieser Aussage führe ich noch folgende Versuchsergebnisse an.

Lungenschnitte wurden in einer Eprouvette mit frisch bereitetem Chlorwasser übergossen. Die Schnitte lagen alsbald am Boden des Gefässes und man konnte mit freiem Auge die schwarze Pigmentirung der Gewebestücke erkennen. Von Zeit zu Zeit wurde das Chlorwasser durch frisches ersetzt. Nach einmonatlicher Einwirkung war keine Änderung an den schwarzen Pigmentmassen zu beobachten. Weiter wurde der Versuch nicht ausgedehnt.

Andere Schnitte wurden in Kalilauge mehrere Tage liegen gelassen, ohne dass eine Veränderung des Pigmentes sich eingestellt hätte. Auch Erhitzen in Kalilauge brachte keine merkliche Veränderung hervor.

Es wurde mehrfach der Zusammenhang der Melanine mit dem Blutfarbstoffe durch den Eisengehalt der ersteren zu erweisen gesucht und auf Grund von Eisenreactionen des Lungenfarbstoffes dessen Herkunft vom Haemoglobin abgeleitet. Obgleich das Lungenpigment mit den Melaninen nichts zu thun hat, so leugne ich doch nicht den Eisengehalt des genannten Pigmentes. Bei der ausserordentlichen Verbreitung der Eisenverbindungen und ihrem constanten Vorkommen in allen Formen des atmosphärischen Staubes kann es nicht befremden, wenn Spuren von Eisen sich auch im Lungenschwarz nachweisen lassen. Ich habe mich durch Anwendung von Rhodankalium, welches bekanntlich ein äusserst empfindliches Reagens auf Eisenoxydsalze ist, davon überzeugt, dass im Lungenpigment

Eisen häufig nachweisbar ist. Behandelt man nämlich diese schwarze Masse mit einer kleinen Menge von eisenfreier Salpetersäure, so tritt auf Zusatz von Rhodankalium fast immer eine mehr oder minder deutliche Rothfärbung auf. Aber auch die aus der Atmosphäre sich niederschlagenden Russkörnchen geben, da sie in der Regel beim Niederfallen Spuren eisenhaltiger Staubstücken mitnehmen, fast immer dieselbe Reaction.

Um die Identität des Lungenpigmentes mit feinster Russkohle noch von einer anderen Seite zu beleuchten, habe ich dasselbe mit den häufig zu beobachtenden schwarzen Gemengtheilen des Nasenschleimes verglichen. Es ist bekannt, dass die Ausscheidungen der Nasenschleimhaut der Stadtbewohner besonders an trüben Wintertagen fast schwärzlich gefärbt sind, und es kann ebensowenig einem Zweifel unterliegen, dass die schwarze Färbung dieses Excretes von Russ herrührt, als dass es dieser Körper ist, welcher bedingt, dass eine in der Nähe menschlicher Wohnungen befindliche Schneedecke unter ähnlichen Witterungsverhältnissen mit einer schwarzen Schichte sich bedeckt.

Behandelt man schwärzlichen Nasenschleim auf dem Objectträger mit Chromsäure, so tritt alsbald starke Gasentwicklung ein; nach wenigen Stunden sind alle Gewebsbestandtheile gelöst und es bleibt eine aus überaus feinen Körnchen bestehende Masse zurück, welche sich im Wesentlichen gar nicht von den kleinen Körnchen unterscheidet, die zurückbleiben, wenn man Lungenschnitte in derselben Weise behandelt. Untersucht man den Nasenschleim ohne Vorbehandlung mit Chromsäure, so findet man den Russ darin in all' jenen Formen, in welchen derselbe in der Atmosphäre vorkommt. Auch andere Bestandtheile des atmosphärischen Staubes sind darin häufig zu beobachten. So habe ich im Nasenschleime die Kohle nicht nur in Form von Russkörnchen, sondern auch von Steinkohle gefunden. Zwischen vielen Russkörnchen fand ich dunkle Splitter, einzelne derselben waren braun und durchscheinend, andere schwarz

¹ Nach Auflösung der Gewebe bleibt ein Haufwerk von Krystallen und Krystallaggregaten zurück, welche, wenigstens der Hauptmasse nach, aus Gyps bestehen.

und selbst an den Rändern undurchsichtig. Erstere liessen nach Einwirkung von Chromsäure einen zarten Gewebsdetritus zurück und wurden durch Chlorzinkjodlösung violett; letztere blieben hiebei völlig unverändert. Aus dem Vorkommen der braunen und schwarzen Splitter und deren Verhalten gegen Chromsäure schloss ich auf das Vorhandensein von Steinkohle. Es sind allerdings andere Möglichkeiten nicht ausgeschlossen; es könnten die braunen Splitter auch von Braunkohle, die schwarzen von Anthracit oder diesem und Holzkohle herrühren. Allein da der Rauch, welcher sich über Wien ausbreitet, vorwiegend von Steinkohlenfeuerung herrührt, so hat die Ableitung der Splitter von Steinkohle die grössere Berechtigung und zwar wohl umsomehr, als eine Mengung der zuletzt genannten Kohlenarten in der Atmosphäre auf Zufälligkeiten zurückgeführt werden müssten, die hier in Wien nie oder nur äusserst selten eintreten.

In zwei Lungenschnitten, welche von derselben Leiche herrührten, gelang es mir gleichfalls, kleine braune und schwarze Splitter zu beobachten, welche sich wie die im Nasenschleim beobachteten verhielten und die ich gleichfalls auf Steinkohle zurückführe. In allen anderen Schnitten suchte ich nach ausgesprochenen Steinkohlensplittern vergebens.

Wie die directe Prüfung des atmosphärischen Staubes lehrt, ist Russ die verbreitetste Form der in der Atmosphäre vorkommenden Kohlenarten. Dieser Umstand und die ausserordentliche Kleinheit der massenhaft selbst aus der Luft sich noch niederschlagenden Russtheilchenmachen esbegreiflich, dass gerade dieser Bestandtheil des atmosphärischen Staubes seinen Weg bis in das Epithel der Alveolen und selbst ins Bindegewebe der Lunge findet.

Ob im schwarzen Lungenpigment ausser den inhalirten Substanzen nicht noch andere dunkle, im Organismus gebildete Körper auftreten, scheint mir eine Frage zu sein, welche wohl kaum aufgetaucht wäre, wenn man das Lungenpigment nicht anfangs für einen Abkömmling des Blutfarbstoffes gehalten hätte. Ich habe bei meinen Untersuchungen des Lungenpigmentes nichts gefunden, was für die Existenz eines solchen organischen Pigmentes spräche. Sollte ein solches Pigment in sonst

normalen Lungen alter Personen auftreten, so müsste es in ausserordentlich geringer Menge vorhanden sein, oder nur in seltenen Fällen auftreten, sonst wäre es nicht zu erklären, warum in den zahlreichen von mir untersuchten Präparaten alles Lungenschwarz Kohle war, und fast nur als feine Russkohle sich zu erkennen gab.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

- 1. Der wesentliche Bestandtheil der Braunkohle ist eine Substanz, welche selbst in Form kleiner Splitter folgende Eigenschaften hat. Die Theilchen sind braun, durchscheinend, werden durch Chromsäure (eigentlich Chromsäure gemisch; Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure) farblos und lassen einen häufig nicht mehr histologische bestimmbaren Gewebsdetritus zurück, welcher die Reactionen der Cellulose zeigt. Da auch diese der Einwirkung der Chromsäure nicht widersteht, so wird die Braunkohle, abgesehen von mineralischen Beimengungen, durch Chromsäure zerstört.
- 2. Alle übrigen der Untersuchung unterzogenen Kohlenarten, nämlich Anthracit, Steinkohle, Holzkohle, Russ und Graphit, enthalten eine zumeist geringe Menge einer durch Chromsäure leicht oxydirbaren Substanz. In Form feinen Pulvers auf dem Objectträger mit Chromsäure behandelt, wird das Reagens braun und endlich grün. Der Rückstand erfährt aber selbst nach wochenlanger Einwirkung des frischen Reagens sichtlich keine Änderung; derselbe verhält sich so wie amorpher Kohlenstoff und wird durch Chromsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) nur ausserordentlich langsam angegriffen.
- 3. Anthracit besteht der Hauptmasse nach aus durch Chromsäure so gut wie nicht zerstörbarer schwarzer Substanz (amorpher Kohlenstoff), ferner aus einem tiefbraunen durchscheinenden Körper, welcher durch Chromsäure langsam oxydirt wird, aber keine Cellulose zurücklässt.
- 4. Steinkohle verhält sich unter Mikroskop so wie ein Gemenge von Braunkohle und Anthracit, hinterlässt mithin nach Chromsäureeinwirkung noch kleine Mengen von Cellulose.

- 5. Sogenannte Rothkohle (braune Holzkohle) wird durch Chromsäure vollkommen zerstört. In einem bestimmten Stadium der Chromsäureeinwirkung bleibt Cellulose in Form wohlerhaltenen Holzgewebes zurück, welche vor der Zerstörung lange dunkle Fäden (Reste von Aussenhäuten) und zarte Ringe (äusserste Grenzen der Tüpfel) erkennen lassen, wodurch eine Unterscheidung von Braunkohle ermöglicht wird. Schwarzkohle (schwarze Holzkohle) wird, abgesehen von kleinen Mengen leicht oxydirbarer Substanz, im Reagens fast gar nicht angegriffen.
- 6. Frisch auf einer Glasplatte aufgefangener Russ besteht aus überaus feinen schwarzen, in Chromsäure sich wochenlang enthaltenden Kohlentheilchen, und zum Theile in einander fliessenden Tröpfchen von ölartiger Beschaffenheit. Der aus der Atmosphäre sich niederschlagende Russ besteht zum Theile aus feinen Kohlepartikelchen, zum Theile aus Aggregaten solcher Partikel, welche entweder dentritische Formen oder unregelmässige, seltener rundliche Brocken bilden, welche entweder in brauner Grundmasse feine schwarze Körnchen führen oder sich bloss als ein mehr oder minder lockeres Aggregat von schwarzen Körnchen darstellen.
- 7. Das schwarze Lungenpigment, welches im Laufe des Lebens in jeder menschlichen Lunge, besonders im interlobularen Bindegewebe der Lunge sich ansammelt und bisher seiner wahren Natur nach noch nicht genügend aufgeklärt wurde, besteht aus Russkohle in Form kleinerer oder grösserer dunkler Körper, welche durch Chromsäure in feine punktförmige, wochenlang in diesem Reagens sich anscheinend unverändert erhaltende Körnchen zerfällt.

Die Melanine unterscheiden sich von den Körnchen des Lungenpigments durch ihre leichte, häufig schon nach wenigen Minuten erfolgende Zerstörung in Chromsäure.

Nachträgliche Anmerkung. Nach Abschluss dieser Arbeit erhielt ich durch die Güte des Herrn Prof. Lieben ein grösseres Quantum von chemisch reinem Kohlenstoff. Diese Substanz wurde aus Russ gewonnen, der sich aus einer Leuchtgasflamme in Berührung mit einer gekühlten Porzellanschale abschied und durch Glühen im Chlor-, dann im Stickstoff-,

endlich im Wasserstoffstrome gereinigt wurde. Die C-Menge dieser Substanz beträgt 99·3 %.

Dieser Körper, der somit wohl als chemisch reiner amorpher Kohlenstoff angesehen werden darf, verhielt sich dem Chromsäuregemische gegenüber im Wesentlichen wie jene oben oftmals genannten Substanzen, die als reiner amorpher Kohlenstoff bezeichnet wurden, nur wird er, wahrscheinlich infolge durchwegs ausserordentlicher Feinheit der Theilchen durch kaltes Chromsäuregemisch merklich leichter angegriffen. Er wird aber, wie die im Vorhergehenden als reiner Kohlenstoff bezeichneten Körper, in der Wärme bedeutend rascher durch Chromsäure oxydirt; auch schon unterhalb des Siedepunktes des Wassers. Über der freien Flamme erwärmt, geht die Oxydation schon unter sichtlicher Gasentwicklung vor sich.